
DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2006 Thomson Derwent. All rts. reserv.

009062046 **Image available**

WPI Acc No: 1992-189438/*199223*

Prepn. of laminated fluorine-contg. resin board - by impregnating textile substrate with fluorine contg. resin dispersion and with fluorine contg. resin dispersion contg. micropowdery inorganic filler, etc.

Patent Assignee: HITACHI CHEM CO LTD (HITB)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 4125140	A	19920424	JP 90245089	A	19900914	199223 B

Priority Applications (No Type Date): JP 90245089 A 19900914

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 4125140	A	5	B32B-015/08	

Abstract (Basic): JP 4125140 A

Laminated F-contg. resin board is prepd. by impregnating a textile substrate with F-contg. resin dispersion and then with F-contg. resin dispersion contg. micropowder inorganic filler to provide prepreg. laminating prepreg sheets, laminating the surfaces with metal foil(s) and integrating the laminated sheets.

Aq. dispersion of F-contg. resin is pref. of PTFE of particle size of about 0.2 microns and a specific gravity of 2.1 and a consistency of 50-60%. Metal foil is pref. Al or Cu. Inorganic filler is pref. fused SiO₂ powder having a dielectric constant of 3.5, a specific gravity of 2.2, an average particle size of 3 microns and a thermal expansion coefft. of 4×10^{-6} /deg.C and is used in an amt. of 10-100 vol.% per 100 vol. pts. F-contg. resin. Textile substrate is pref. woven glass fibre. Impregnation of F-contg. dispersions is each carried out up to 4 passes.

USE/ADVANTAGE - Used as printed circuit boards. Laminated board has improved insulating resistance after the moisture absorption is 10^{13} ohms, improved thermal expansion, drilling workability and electrical properties.

Dwg.2/2

Derwent Class: A32; A85; L03; P73; V04

International Patent Class (Main): B32B-015/08

International Patent Class (Additional): B29B-015/12; B29K-027-12;
B32B-005/28; B32B-007/04; B32B-017/04; B32B-027/20; B32B-027/30;
B32B-031/00; H05K-001/03

⑫ 公開特許公報(A) 平4-125140

⑤ Int. Cl.⁵B 32 B 15/08
B 29 B 15/12
B 32 B 5/28

識別記号

J 7148-4F
7722-4F
A 7016-4F※

庁内整理番号

④ 公開 平成4年(1992)4月24日

審査請求 未請求 請求項の数 8 (全5頁)

⑥ 発明の名称 ふっ素樹脂積層板の製造方法

② 特 願 平2-245089

② 出 願 平2(1990)9月14日

⑦ 発 明 者 小 野 瀬 勝 博 茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成工業株式会社下館研究所内

⑦ 発 明 者 井 上 光 弘 茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成工業株式会社下館研究所内

⑦ 発 明 者 岩 田 輝 彦 茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成工業株式会社下館研究所内

⑦ 発 明 者 津 村 航 平 茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成工業株式会社下館工場内

⑦ 出 願 人 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

⑦ 代 理 人 弁理士 廣 瀬 章

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

ふっ素樹脂積層板の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. あらかじめ繊維基材にふっ素樹脂ディスパージョンを含浸させたのち、さらに無機充填剤微粉末を添加したふっ素樹脂ディスパージョンを含浸させて得られたプリプレグを複数枚積層し、その両面または片面に金属箔を設けて一体化したことを特徴とするふっ素樹脂積層板の製造方法。

2. プリプレグが、ふっ素樹脂ディスパージョンの含浸回数を4回以下としたプリプレグである請求項1記載のふっ素樹脂積層板の製造方法。

3. プリプレグが、無機充填剤微粉末を添加したふっ素樹脂ディスパージョンの含浸回数を4回以下としたプリプレグである請求項1記載のふっ素樹脂積層板の製造方法。

4. ふっ素樹脂ディスパージョンへの無機充填剤の添加量が、ふっ素樹脂に対し10～100体積%である請求項1～3のいずれかに記載のふっ

素樹脂積層板の製造方法。

5. 繊維基材がガラス繊維の織布である請求項1～4のいずれかに記載のふっ素樹脂積層板の製造方法。

6. 金属箔が銅箔である請求項1～5のいずれかに記載のふっ素樹脂積層板の製造方法。

7. 無機充填剤微粉末が溶融シリカ微粉末である請求項1～6のいずれかに記載のふっ素樹脂積層板の製造方法。

8. 無機充填剤微粉末が誘電率2～4、比重1.5～3.0、平均粒子径0.05～9μm、熱膨脹率 $2\sim 20\times 10^{-6}1/^{\circ}\text{C}$ である請求項1～7のいずれかに記載のふっ素樹脂積層板の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、プリント配線板などに使用されるふっ素樹脂積層板の製造方法に関する。

(従来の技術)

従来、プリント配線板としては紙、ガラス繊維、ケブラー繊維などの繊維基材にフェノール樹脂、

エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂などの熱硬化性樹脂を含浸し、表面に銅箔などの金属箔を張った積層板が広く用いられてきた。

ところが、最近ではこれまでの熱硬化性樹脂主体の積層板に代わって、ふっ素樹脂を繊維基材に含浸させた積層板が注目されてきた。その理由は、ふっ素樹脂を用いた積層板が次のような長を有するためである。

すなわち、ふっ素樹脂は誘電率、誘電正接がフェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂などの熱硬化性樹脂に比べて小さい点である。プリント配線板において、その回路の信号伝送速度および伝送損失は基板の誘電率および誘電正接に大きく影響される。つまり、基板の誘電率が小さいほどその信号の伝送速度は大きく、また誘電正接が小さいほど伝送損失は小さくなる。したがって、コンピュータなど信号伝送の高度化、高効率化が要求されるものに用いられる基板では、低誘電率、低誘電正接であることが要求される。このようなことから、低誘電率、低誘電正接のふっ素樹脂基

板は近年ますます注目を浴びている。

ところが、このような長を有するふっ素樹脂積層板にも、次に述べるような問題点がある。

それは熱膨張率が大きい点である。つまり、最も一般的なガラス布基材ふっ素樹脂積層板の面内方向の熱膨張率は、 $50 \sim 70 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ とエポキシ樹脂、ポリイミド樹脂などのガラス布基材熱硬化性樹脂積層板の熱膨張率 $10 \sim 15 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ に比べて大きい点である。これは、基板上に接続する部品に対して接続信頼性の低下をもたらす原因となる。すなわち、基板上に接続するシリコンチップ（熱膨張率 $3.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ）、アルミナチップ（熱膨張率 $6 \sim 7 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ）との熱膨張率差が大きい場合は、使用時の熱応力により部品と基板との接続部にクラックあるいは剥離等の欠陥が発生しやすい。

これを改良するために、例えば特開昭 62-19450 号公報や特開昭 62-19451 号公報に示されるように、ふっ素樹脂に熱膨張率の低い無機充填剤を添加することにより、積層板面内方

向の熱膨張率を小さくする方法がある。

《発明が解決しようとする課題》

しかし、繊維基材に充填剤を添加したふっ素樹脂ディスパージョン（水溶性分散液）を直接含浸させる従来の方法では、繊維基材の繊維間の隙間よりも充填剤の粒子径が大きくなる部分があり、繊維間の樹脂含浸性が低下したり、あるいは充填剤を添加することにより粘度が大きくなる。したがって、従来の方法では繊維間が未含浸となり、ポイドとなって残りやすい。そのため、吸湿処理後の電気特性が低下し、また寸法安定性向上の効果も明確でないという問題があった。

そこで本発明は、基材に対する樹脂の含浸性を向上させ寸法安定性に優れ、吸湿処理後の電気特性の低下が少ない、無機充填剤入りふっ素樹脂積層板の製造方法を提案することを目的としたものである。

《問題点を解決するための手段》

このような目的を達成するために、本発明は、以下のような構成を有する。

請求項 1 の発明は、あらかじめ繊維基材にふっ素樹脂ディスパージョンを含浸させたのち、さらに無機充填剤微粉末を添加したふっ素樹脂ディスパージョンを含浸させて得られたプリプレグを複数枚積層し、その両面または片面に金属箔を設けて一体化したことを特徴とする。

請求項 2 の発明は、上記プリプレグが、ふっ素樹脂ディスパージョンの含浸回数を 4 回以下としたプリプレグであることを特徴とする。

請求項 3 の発明は、上記プリプレグが、無機充填剤微粉末を添加したふっ素樹脂ディスパージョンの含浸回数を 4 回以下としたプリプレグであることを特徴とする。

請求項 4 の発明は、上記ふっ素樹脂ディスパージョンへの無機充填剤の添加量が、ふっ素樹脂に対し $10 \sim 100$ 体積%であることを特徴とする。

請求項 5 の発明は、上記繊維基材がガラス繊維の織布であることを特徴とする。

請求項 6 の発明は、上記金属箔が銅箔であることを特徴とする。

請求項7の発明は、上記無機充填剤微粉末が熔融シリカ微粉末であることを特徴とする。

請求項8の発明は、上記無機充填剤微粉末が誘電率2~4、比重1.5~3.0、平均粒子径0.05~9 μ m、熱膨脹率 $2\sim 20\times 10^{-6}1/^{\circ}\text{C}$ であることを特徴とする。

〔作用〕

次に、本発明の作用について詳細に説明する。

無機充填剤を添加しないふっ素樹脂ディスパージョンは繊維基材に含浸しやすいため、まず、これを数回含浸させて繊維間に樹脂が十分埋まったのち無機充填剤を添加したふっ素樹脂ディスパージョンを数回含浸させれば、ボイドの発生を抑えることができ、しかも熱膨脹率を小さくすることが可能になる。

ふっ素樹脂としては、テトラフルオルエチレン樹脂(TFE)、フッ化エチレンプロピレン樹脂(FEP)、パーフロアルコキシ樹脂(PFA)等があるが、このうちTFEは融点が高いので、ふっ素樹脂として最も一般的に使用されている。

軽くなり、ディスパージョンへ均一分散させにくく、また分散後も分離しやすく好ましくない。逆に3.0以上では比重が重いのでディスパージョンへ分散させたのち、充填剤が進行しやすく好ましくない。

平均粒径に関しては、ディスパージョン中のふっ素樹脂微粉末の粒径が0.05~0.5 μ mであるため、充填剤の粒径も0.05~9 μ mが適している。0.05 μ m以下では、粒径が小さすぎ浮遊しやすくディスパージョンに分散させにくい。また9 μ m以上では、ふっ素樹脂微粉末に比べ粒径が大きすぎ均一に分散させにくいので好ましくない。

充填剤は、積層板の熱膨脹率を小さくすることを目的として添加する。このため、充填剤の熱膨脹率も小さい方がよく、 $2\sim 20\times 10^{-6}1/^{\circ}\text{C}$ がよい。勿論、 $2\times 10^{-6}1/^{\circ}\text{C}$ 以下でもよいが、現在では適切な充填剤が見当たらない。また、 $20\times 10^{-6}1/^{\circ}\text{C}$ 以上では、添加の効果が少ないため好ましくない。

また、これらの樹脂を混合して用いても構わない。

ふっ素樹脂ディスパージョンは、ふっ素樹脂を微粉末の状態で水に分散させたものであり、TFEの場合、微粉末の粒径が0.2 μ m程度かつ比重が2.1であり、通常樹脂分として水に50~60wt%分散させた状態で市販されている。

金属箔としては、銅、アルミニウム、鉄、ステンレス、ニッケル、銀などの金属あるいは合金の箔が用いられるが、とりわけ銅箔は最も一般的にプリント基板の回路部として用いられており、しかも安価であるため最も好適である。

無機充填剤の誘電率としては、ふっ素樹脂の誘電率が2.1であるため2~4程度がよく、4以上では添加することにより積層板の誘電率が大きくなるため好ましくない。また2以下でもよいが、現時点では2以下の適切な充填剤は見当たらない。

無機充填剤の比重に関しては、ふっ素樹脂の比重が2.1であるため、それに近い1.5~3.0のものが分散させやすく最も適している。1.5以下では微粉末の状態でみかけの比重がさらに

充填剤の添加量は、混合するふっ素樹脂に対し10~100体積%が適切である。10体積%以下でもよいが、効果が少ない。また100体積%以上添加すると均一分散させにくいので好ましくない。

使用する繊維基材としては、ガラス繊維の織布が最も適している。ガラス繊維の織布は、ガラス繊維の材質の種類および織布の厚さ・目付の種類が多く、各種のふっ素樹脂積層板を製造するのに適切である。

これらの充填剤に適した材料としては、熔融シリカ(SiO_2)微粉末がある。熔融シリカ微粉末は誘電率3.5、比重2.2、平均粒径3 μ m、熱膨脹率 $4\times 10^{-6}1/^{\circ}\text{C}$ であり、各種の要求条件を満足している。しかも、熔融シリカは結晶性シリカに比べて軟らかいため、機械加工性がよく積層する材料として適している。

また、ふっ素樹脂は弾性率が低く軟らかいため、機械加工時のガラス繊維の切削性が悪い。そこで、充填剤を添加することにより樹脂層の弾性率が

きくなり、かつガラス繊維の切削性が向上する。
特に、スルーホール穴明け時のドリル加工性がよくなり、穴内壁の表面粗さが向上する。

〔実施例〕

以下に、本発明の実施例および比較例を図面に基づいて説明する。

実施例

第1図に、ふっ素樹脂に無機充填剤を添加したプリプレグの断面構造を示す。まず、ガラス布基材1にふっ素樹脂ディスパージョン(三井フロロケミカル社製)2を1回含浸させた。この後、さらに熔融シリカ微粉末(龍森社製)をふっ素樹脂ディスパージョン2に添加したもの3を、上記ガラス布基材1に3回含浸させて400℃で10分間乾燥させ、これにより厚さ0.13mmのプリプレグを8枚以上作製した。この場合、熔融シリカ微粉末の特性は、誘電率3.5、比重2.2、平均粒子径3 μ m、熱膨脹率 $4 \times 10^{-6} 1/^{\circ}\text{C}$ であり、熔融シリカ微粉末の含有量は、ふっ素樹脂に対し25体積%とした。

、面内方向の熱膨脹率 $30 \times 10^{-6} 1/^{\circ}\text{C}$ 、絶縁抵抗 $6 \times 10^{14} \Omega$ 、吸湿処理後の絶縁抵抗 $3 \times 10^8 \Omega$ 、銅箔引き剥がし強さ1.8kgf/cmであった。

上記のことから明らかなように、実施例は比較例に比べて熱膨脹率を低減でき、吸湿処理後の絶縁抵抗の低下率が大幅に改善されている。その他の特性も比較例と同等の特性を有している。

〔発明の効果〕

以上説明したように、請求項1～8の発明方法によれば、ふっ素樹脂ディスパージョンを含浸した繊維基材に、さらに無機充填剤微粉末添加のふっ素樹脂ディスパージョンを含浸させたプリプレグを用いたため、従来方法による充填剤添加ふっ素樹脂積層板と比べて、吸湿処理後の絶縁抵抗が $10^8 \Omega$ から $10^{13} \Omega$ に大幅に向上し、併せて熱膨脹率、ドリル加工性も向上し、電気特性に優れたふっ素樹脂積層板が得られた。

請求項2、3の発明によれば、上記ふっ素樹脂ディスパージョンの含浸回数を4回以下としたた

第2図に、無機充填剤添加ふっ素樹脂積層板の断面構造を示す。第1図に示したプリプレグを8枚積層し、その外表面に厚さ35 μ mの銅箔を設け、これを40kgf/cm²、400℃で加熱・加圧してプリプレグと銅箔を互いに一体化し、これにより厚さ1mmの充填剤添加ふっ素樹脂積層板を作製した。

この充填剤添加ふっ素樹脂積層板の特性は、誘電率2.8(1MHz)、誘電正接0.0003(1MHz)、面内方向の熱膨脹率 $25 \times 10^{-6} 1/^{\circ}\text{C}$ 、絶縁抵抗 $6 \times 10^{14} \Omega$ 、吸湿処理後の絶縁抵抗 $5 \times 10^{13} \Omega$ 、銅箔引き剥がし強さ1.8kgf/cmとなり、優れた特性を有していた。

比較例

比較例の製造方法では、初回から熔融シリカ微粉末を25体積%添加したふっ素樹脂ディスパージョンを、ガラス布基材に4回含浸させる以外は、すべて実施例と同一条件で行なった。この充填剤添加ふっ素樹脂積層板の特性は、誘電率2.8(1MHz)、誘電正接0.0003(1MHz)

め、ボイドの発生を極力抑えることができた。

請求項4の発明によれば、無機充填剤微粉末が添加されたふっ素樹脂ディスパージョンの含浸回数を4回以下としたため、積層板の熱膨脹率を小さくするとともに、ディスパージョンへの均一分散性を確保することができた。

請求項5の発明によれば、上記繊維基材としてガラス繊維織布を用いたため、その織布の厚さ・目付の程度に応じて各種のふっ素樹脂積層板を容易に作製することができた。

請求項6の発明によれば、金属箔として銅箔を用いたため、安価なプリント基板の回路部を容易に作製できた。

請求項7の発明によれば、無機充填剤微粉末として熔融シリカ微粉末を用いたため、誘電率などの要求条件を満足しつつ機械加工性を確保できた。

請求項8の発明によれば、無機充填剤微粉末として特定範囲の誘電率、比重、平均粒子径および熱膨脹率を有するものを用いたため、誘電特性に優れるとともに、ディスパージョンに均一に分散

することができた。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施例で用いるプリプレグを示す断面図、第2図は実施例によるふっ素樹脂積層板を示す断面図である。

1…ガラス布基材

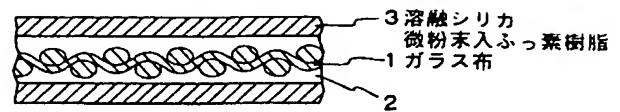
2…ふっ素樹脂

3…熔融シリカ微粉末入りふっ素樹脂

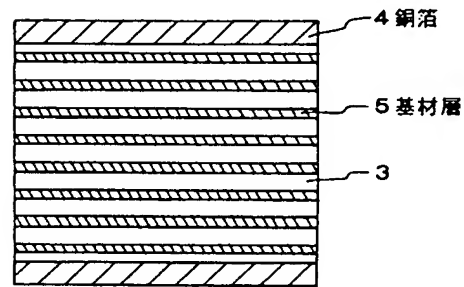
4…銅箔

5…ふっ素樹脂含浸基材層

代理人 弁理士 廣瀬、章



第 1 図



第 2 図

第1頁の続き

⑤Int. Cl. ⁵

		識別記号	庁内整理番号
B 32 B	7/02	1 0 5	6639-4F
	17/04		7148-4F
	27/20	Z	6122-4F
	27/30	D	8115-4F
	31/00		7141-4F
H 05 K	1/03	L	7011-4E
// B 29 K	27:12		4F

⑦発 明 者 根 岸 春 巳 茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成工業株式会社下館工場内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.